



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 20 247 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 20 247.3
㉑ Anmeldetag: 19. 6. 91
㉒ Offenlegungstag: 24. 12. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
C 07 D 239/46
A 61 K 7/13
// C07D 239/50,
213/69,317/64,D06P
1/32,3/08

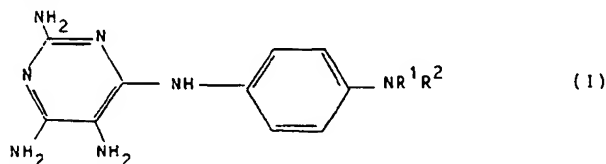
DE 41 20 247 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Rose, David, Dr., 4010 Hilden, DE; Lieske, Edgar;
Höffkes, Horst, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

㉖ Neue Tetraaminopyrimidin-Derivate und deren Verwendung in Oxidationsfärbemitteln

㉗ 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der allgemeinen Formel I



in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen oder Hydroxylgruppen mit 2-4 C-Atomen sind, und deren Salze eignen sich als Entwicklerkomponenten für Oxidationshaarfärbemittel, die mit einer Vielzahl üblicher Kupplerverbindungen ein breites Spektrum brillanter Farbnuancen mit guten Echtheitseigenschaften ausbilden.

DE 41 20 247 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind neue Derivate des 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidins und deren Salze sowie deren Verwendung als Entwicklerkomponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationshaarfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwickler-substanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

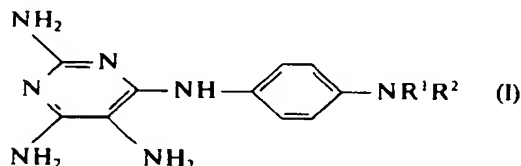
Eine bestimmte Entwicklersubstanz kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklersubstanz zu der Vielzahl natürlicher Haarfarben zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Haarfärbung zu erhalten.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, wobei keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen. Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate oder 4-Aminopyrazolonderivate eingesetzt. Als sogenannte Kupplersubstanzen werden m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 23 59 399 war die Verwendung von 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinen als Entwicklerkomponente in Haarfärbemitteln bekannt. Die dort beschriebenen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidine liefern mit einer Vielzahl von Kupplern ein begrenztes Spektrum von Nuancen, vorwiegend im Bereich gelber, brauner und roter Farbtöne. Viele der dabei erhaltenen Färbungen weisen nur eine unbefriedigende Licht- und Wärmestabilität auf und färben die Haarspitzen intensiver an als den frisch nachgewachsenen Haaransatz.

Gegenstand der Erfindung sind neue 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der allgemeinen Formel I

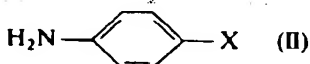


in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2–4 C-Atomen sind und deren Salze.

Diese neuen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I sind Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Typ der Entwicklersubstanzen, d. h. sie vermögen unter der Einwirkung von Oxidationsmitteln Farbstoffe auszubilden. In Gegenwart von Kupplersubstanzen werden jedoch besonders brillante und intensive Farben gebildet. Als Kupplersubstanzen eignen sich vor allem die m-Phenylendiamine, m-Aminophenole, Resorcine, Naphthol-1, 1,5- und 2,7-Dihydroxynaphthalin, Hydroxy- und Aminopyridine, Hydroxychinoline und Aminopyrazolone. Mit diesen und anderen bekannten Kupplersubstanzen bilden die erfindungsgemäßen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate ein breites Spektrum von Nuancen, das von gelb bis blau reicht. Vor allem aber werden mit vielen Kupplern Farbnuancen erzeugt, die sonst nur unter Verwendung von zwei oder mehr verschiedenen Entwicklern zugänglich sind. Die erfindungsgemäßen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I eignen sich daher hervorragend zur Verwendung als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ in Haarfärbemitteln. Haarfärbemittel, welche die erfindungsgemäßen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate als Entwicklerkomponente neben üblichen Kupplerkomponenten enthalten, zeigen ein besonders gleichmäßiges Aufziehvermögen auf strapaziertem und auf frisch nachgewachsenem Haar. Die erhaltenen Haaranfärbungen weisen eine hohe Licht- und Thermostabilität auf. Bevorzugt, insbesondere wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, sind die 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I, in welcher $\text{R}^1 = \text{R}^2$ ist und Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellt.

Aufgrund des hohen Molekulargewichtes sind die neuen Tetraaminopyrimidin-Derivate wenig resorbierbar, was sich günstig auf die toxikologischen und dermatologischen Eigenschaften auswirkt.

Die erfindungsgemäßen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I lassen sich dadurch herstellen, daß man eine Verbindung der Formel II



in der X eine Nitrogruppe oder eine Gruppe NR^3R^4 ist, in der R^3 und R^4 Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2–4 C-Atomen sind, mit 4-Chlor-2,6-diamino-5-nitropyrimidin zur Umsetzung bringt und die erhaltenen Umsetzungsprodukte katalytisch hydriert.

Die erfindungsgemäßen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. als Hydrochloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate oder Citrate isoliert und in Haarfärbemittel eingesetzt werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten in einem kosmetischen Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I als Entwicklerkomponente in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g neben üblichen Kupplerkomponenten und gegebenenfalls direktziehenden Haarfärbstoffen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können außer den neuen 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivaten auch andere bekannte Entwicklerverbindungen enthalten, wenn dies zur Erzielung bestimmter Nuancen erforderlich ist. Weiterhin können zur Modifikation der Haarfärbung auch bekannte, direktziehende Haarfärbstoffe, z. B. Nitrophenylendiaminderivate, Anthrachinonfarbstoffe oder Indophenole zugesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die neuen Entwickler der Formel I und die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen bekannten Entwicklerverbindungen im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die eingesetzten Kupplersubstanzen angewendet. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist doch ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen in einem Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Es ist auch nicht erforderlich, daß die 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I einheitliche chemische Verbindungen darstellen. Vielmehr können diese auch Gemische verschiedener Verbindungen der Formel I sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z. B.:

- Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefin sulfonate, Fettalkoholpolyglycol ethersulfate, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und an Fettsäurealkanolamide,
- Verdickungsmittel, wie z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form,
- wasserlösliche, polymere Verdickungsmittel, wie z. B. Methyl- oder Hydroxyethylcellulose, Stärke, Pflanzengumme, wasserlösliche synthetische Polymerisate, wasserlösliche Biopolymere (z. B. Xanthan-Gum),
- haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche, kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothen säure, Vitamine, Pflanzenextrakte, Cholesterin und Zucker,
- Elektrolyt- und Puffersalze, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfümöle,
- Reduktionsmittel zur Stabilisierung des Farbstoffs, z. B. Natriumsulfit oder Ascorbinsäure.

Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Besonders geeignet als Träger ist ein Gel mit einem Gehalt von 1–20 Gew.-% einer Seife, bevorzugt Ammoniumoleat oder eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 1–25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, ampholytischen oder zwitterionischen Tenside.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in Mengen von 0,2–5 Gew.-%, vorzugsweise 1–3 Gew.-% des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxid-anlagerungsprodukten mit Kaliumperoxydisulfat in Betracht.

Bevorzugt wird eine Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus Oxidationsfarbstoffvorprodukten und Träger vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbpräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert in Bereichen von 6–10 aufweisen.

Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

1. Herstellungsbeispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Mischung von 0,05 Mol der Verbindung der Formel II und 0,05 Mol 4-Chlor-2,6-diamino-5-nitropyrimidin in 150 ml Ethanol und 40 ml Wasser wurde 2,5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 15°C wurden das Umsetzungsprodukt abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

6 g dieses Umsetzungsproduktes wurden in 150 ml Ethanol gelöst und nach Zugabe von ca. 0,5 g Palladium auf Aktivkohle bei 20°C und 2 bar Wasserstoffdruck katalytisch hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Dabei wurde das Trihydrochlorid des 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivats der Formel I erhalten.

Nach dieser allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

1.1 4-[p-Aminophenyl]-amino-2,5,6-triaminopyrimidin · 3 HCl

gelbe Kristalle, Schmelzpunkt: > 320°C

1.2 4-(p-Dimethylaminophenyl)-amino-2,5,6-triaminopyrimidin · 3 HCl

gelbes Pulver, Schmelzpunkt: ca. 220°C (unter Zersetzung)

1.3 4-(4-N,N-Bis-hydroxyethylaminophenyl)-amino-2,5,6-triamino-pyrimidin · 3 HCl

weißes Pulver, Schmelzpunkt: ca. 169°C (unter Zersetzung).

2. Anwendungsbeispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Fettalkohol C ₁₂₋₁₄	10,0 g
Fettalkohol C ₁₂₋₁₄ + 2 EO-sulfat, Na-Salz, 28%ig	25,0 g
Wasser	60,0 g
Tetraaminopyrimidin-Derivat	7,5 mMol
Kupplerkomponente	7,5 mMol
Na ₂ SO ₃ (Inhibitor)	1,0 g
konzentrierte Ammoniak-Lösung	bis pH = 9,5
Wasser	ad 100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Als Entwickler wurden die Tetraaminopyrimidin-Derivate gemäß Herstellungsbeispiel 1.1 bis 1.3 eingesetzt. Als Kupplerkomponenten wurden die folgenden Verbindungen verwendet:

2.1 1-Naphthol

2.2 2,4-Dichlor-3-aminophenol

2.3 3,4-Methylenedioxy-phenol

2.4 2-Methylresorcin

2.5 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan

2.6 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin

2.7 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

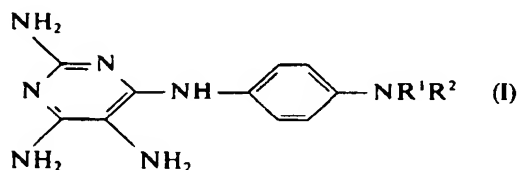
Die mit den genannten Oxidationsfärbemittelvorprodukten erhaltenen Haaranfärbungen sind der Tabelle I zu entnehmen:

Tabelle I

Anwendungs- beispiel	Tetraaminopyrimidin- Derivat	Kuppler- komponente	erhaltener Farbton
A1	1.1	2.1	rostbraun
A2	1.1	2.2	dunkelbraun
A3	1.1	2.3	rostbraun
A4	1.1	2.4	violettbraun
A5	1.1	2.5	dunkelbraun
A6	1.1	2.6	hennarot
A7	1.2	2.4	violettbraun
A8	1.2	2.5	dunkelmagenta
A9	1.2	2.7	goldbraun
A10	1.3	2.1	kamelbraun
A11	1.3	2.4	violettbraun
A12	1.3	2.5	braun
A13	1.3	2.7	bernsteingelb

Patentansprüche

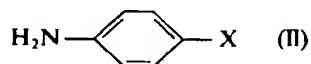
1. 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der allgemeinen Formel I



in der R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 – 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 – 4 C-Atomen sind.

2. 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ = R² ist und Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Hydroxy-Alkylgruppe darstellt.

3. Verfahren zur Herstellung von 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



in der X eine Nitrogruppe oder die Gruppe NR³R⁴ ist, in der R³ und R⁴ Alkylgruppen mit 1 – 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 – 4 C-Atomen sind mit 4-Chlor-2,6-diamino-5-nitropyrimidin zur Umsetzung bringt und die erhaltenen Umsetzungsprodukte katalytisch hydriert.

4. Verwendung der 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 und deren wasserlöslichen Salze als Farbstoffvorprodukt zur Herstellung von Oxidationsfärbemitteln.

5. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-Derivate der Formel I nach Anspruch 1 oder 2 oder deren wasserlösliche Salze als Entwicklerkomponente in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g neben üblichen Kupplerkomponenten und gegebenenfalls direktziehenden Haarfarbstoffen enthalten sind.

- Leerseite -